Introdução a Relaxação Magnética Nuclear

André L. B. B. e Silva

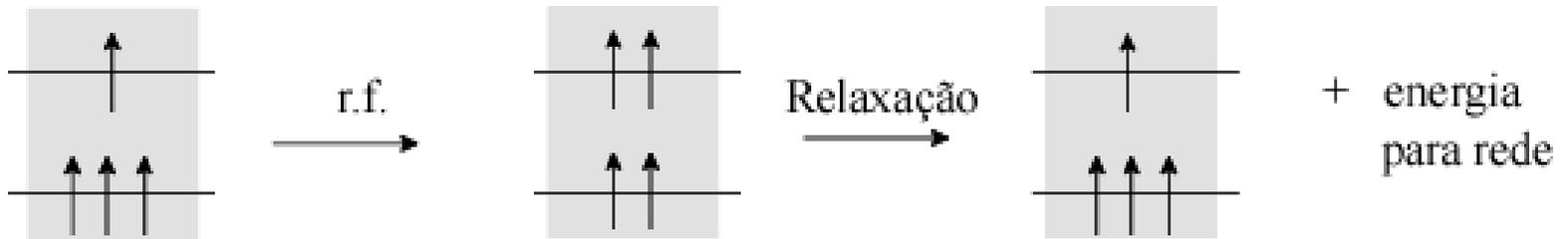
(Edição do Autor)

LEAR
USP

Instituto de Física de São Carlos
Universidade de São Paulo
Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução

Introdução a Relaxação Magnética Nuclear

Aluno: André L. B.B. e Silva
Professor: Tito José Bonagamba

Fenômeno de Relaxação

Relaxação Longitudinal T_1 (Spin-rede)

Relaxação Transversal T_2 (Spin-spin)

Relaxação Transversal $T_{1\rho}$ (rotante)

Tempos de Relaxação

Relaxação Longitudinal T_1 (Spin-rede)

Mede a relaxação da componente da magnetização paralela ao campo magnético aplicado, T_1 é sensível a movimentos rápidos da ordem de MHz.

Relaxação Transversal T_2 (Spin-spin)

Mede a relaxação da componente transversal da magnetização a qual é sensível aos movimentos caracterizados por frequencias muito baixa (10 Hz).

Relaxação Transversal $T_{1\rho}$ (rotante)

Mede a relaxação da componente da magnetização paralela ao campo magnético aplicado, T_1 é sensível a movimentos rápidos de ordem de MHz.

Tipos de Interações e Mecanismos

Interações:

Interações de natureza magnéticas que envolvem acoplamento de momentos magnéticos

Interações de natureza elétrica, que envolvem acoplamentos com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo.

Interações mais importantes:

a) Acoplamentos dipolo – dipolo homo e hetero nucleares;
b) Acoplamentos dipolar escalar entre o spin nuclear e spin eletônico;
c) Interação entre o spin nuclear e os elétrons de condução.

Mecanismos de relaxação:

(i) Dipolar – Homo e Hetero;
(ii) Relaxação por desvio químico;
(iii) Relaxação por acoplamento escalar;
(iv) Relaxação spin rotational;
(v) Mecanismo de Korringa em metais.

Exemplo de Interações

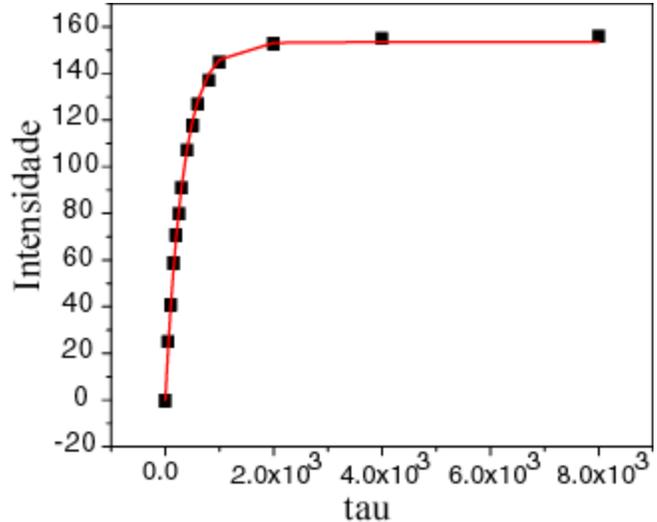
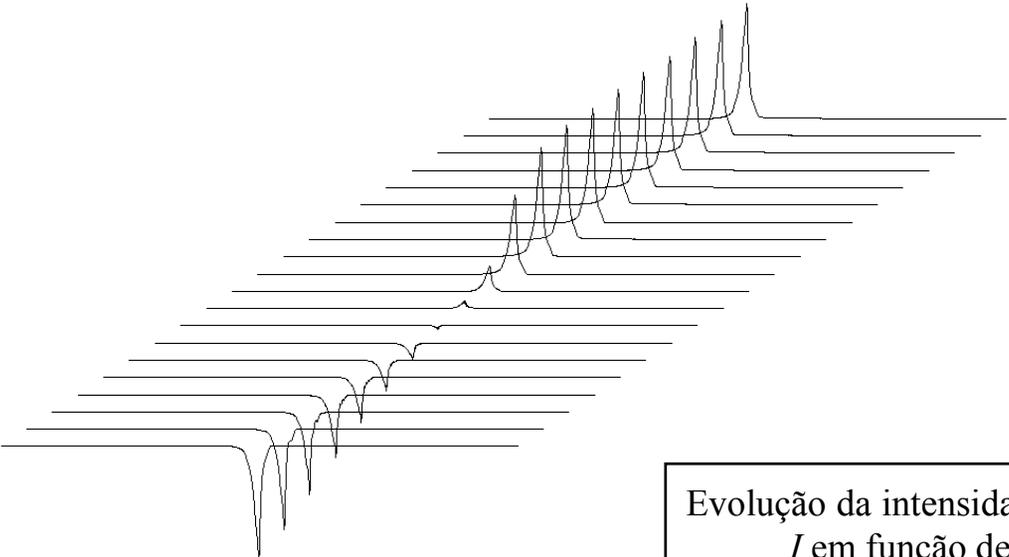
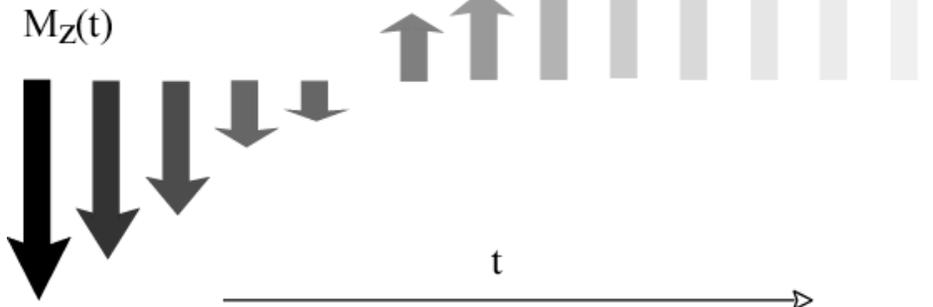
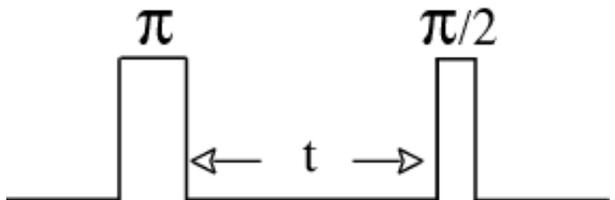
Interações:

$$H({}^{23}Na) = H_Z^{(0)} + \overbrace{H_Q^{(1)}}^{I>1/2} + \overbrace{H_D^{(1)}}^{\vec{\mu}}$$

A taxa de relaxação spin-rede T_1 é uma medida da densidade espectral das flutuações. Os efeitos dos movimentos iônicos estão geralmente incorporados a teoria de relaxação de RMN através do tempo de correlação τ_C.

Para o estudo e interpretações de medidas de taxa de relaxação, precisamos adotar um modelo. Neste caso utilizamos o modelo BPP – Bloembergen, Pound e Purcell.

Medidas de Relaxação

Inversão Recuperação:

Evolução da intensidade *I* em função de *t*.

Função Densidade Espectral

$$G(\tau) = e^{-t/\tau}$$

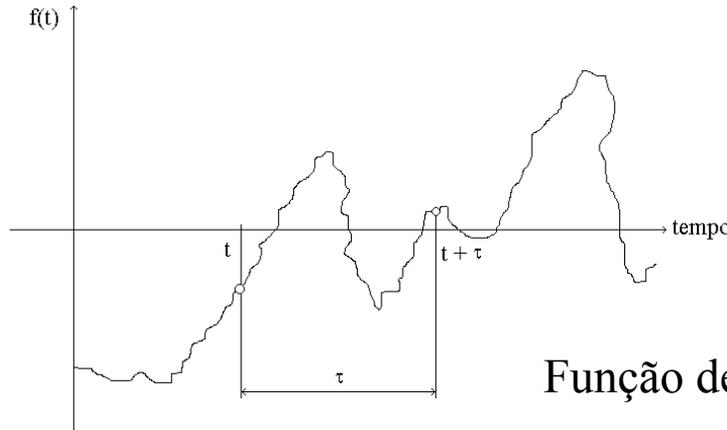
$$G(\tau) = \overline{f(t+\tau).f(t)}$$

f(t)

tempo

t

t + τ

τ

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} G(\tau)\, e^{i\omega\tau} d\tau$$

Função densidade espectral

$$J(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\tau/\tau_c}\, e^{i\omega\tau}\, d\tau \Rightarrow J(\omega) = C\left(\frac{2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2}\right)$$

O fator dois é devido a a simetria

Função dinâmica

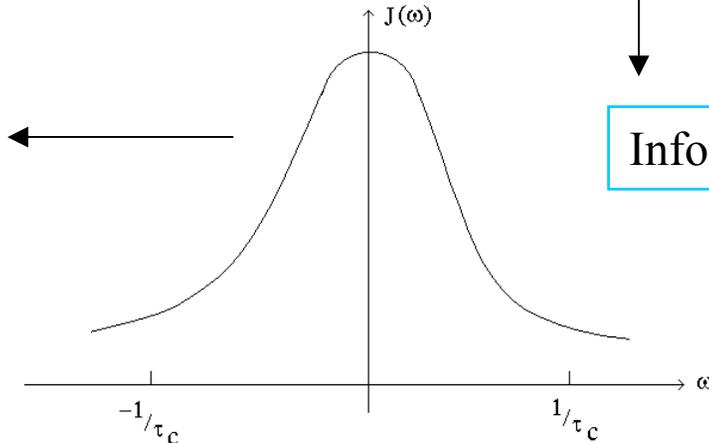
Informação de interação

Lorentziana

J (ω)

ω

$-1/\tau_c$

$1/\tau_c$

O Máximo desta curva é

$$\omega_0 \tau_c = 1$$

Medidas de Taxa de Relaxação

Temos que considerar um modelo:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = C\left(\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right)$$

BPP

$$\left(\frac{1}{T_2}\right) = C\left(\frac{3}{2}\tau_c + \frac{5/2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right)$$

BPP

$$\left(\frac{1}{T_{1\rho}}\right) = C\left(\frac{3/2\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} + \frac{5/2\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right)$$

BPP

Analisando a função: T_1^{-1}

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \underbrace{C}_{\text{interação}} \underbrace{\left(\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right)}_{\text{dinâmica}}$$

O máximo desta curva é :

$$\omega_0 \tau_c = 0.62$$

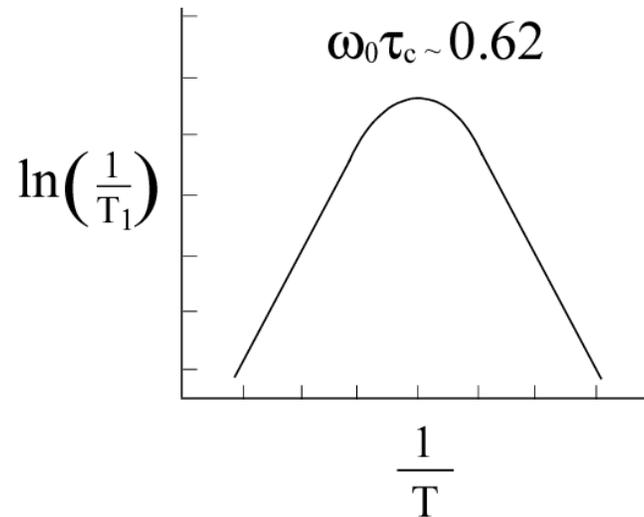
C = é uma constante de interação.

Para o caso de interação dipolar (*I* -*S*)

$$C_I = \gamma_I^4 \hbar^2 I(I+1)/r_{II}^6 \qquad C_S = \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 S(S+1)/r_{IS}^6$$

ω_0 = Freqüência de larmor

τ_c = Tempo de correlação.

Usa-se a forma de Arrhenius

Parâmetros Obtido a partir de T_1^{-1}

Forma para Publicação:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \underbrace{C}_{interação} \underbrace{\left(\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2}\right)}_{dinâmica}$$

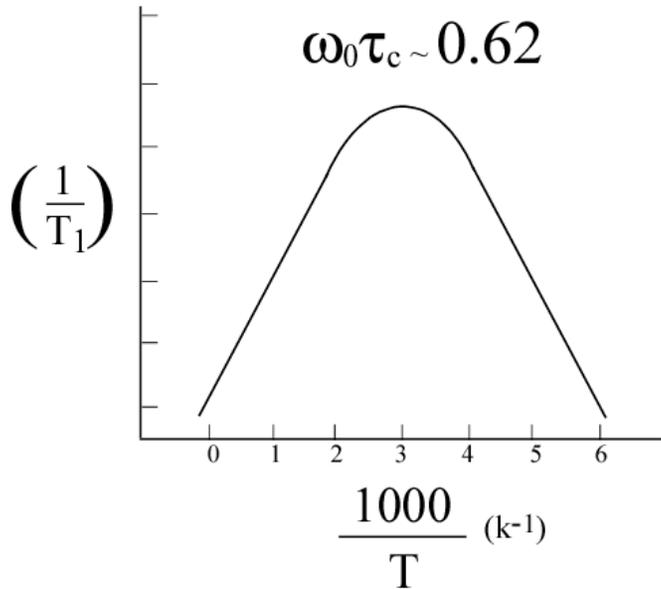
$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = C\left(\frac{\tau_c}{1+(0.62)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(4\times 0.3844)}\right)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = C\left(\frac{\tau_c}{1.3884} + \frac{4\tau_c}{1+1.5376}\right)$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = C\tau_c\left(\frac{1}{1.3884} + \frac{4}{2.5376}\right)$$

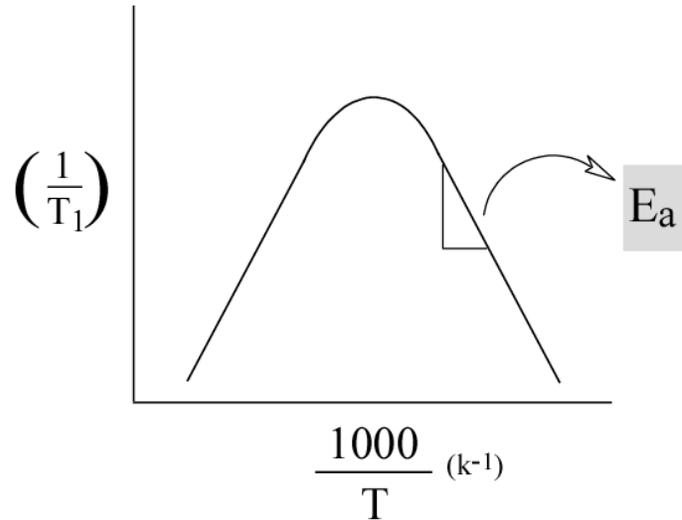
$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = C\tau_c(2.2986)$$

O máximo desta curva é : $\omega_0\tau_c = 0.62$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = 1.42\frac{C}{\omega_0}$$

$\omega_0 =$ Freqüência de larmor :

$\tau_c =$ Tempo de correlação.

$$C = \left(\frac{1}{T_1}\right)\frac{\omega_0}{1.42}$$

Parâmetros Dinâmicos Obtidos

Energia de Ativação

Tempo de Correlação

Prefator de relação de Arrhenius

$$E_a = \frac{\ln\left(\frac{1}{T_1}\right)_1 - \ln\left(\frac{1}{T_1}\right)_2}{\left(\frac{1000}{T}\right)_1 - \left(\frac{1000}{T}\right)_2} \times 1000 \times k$$

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_a / kT)$$

$$\tau_c = \frac{0.62}{\omega_0} = \frac{0.62}{2\pi\nu}$$

$$\tau_0 = \frac{\tau_c}{\exp(E_a / kT)}$$

Parâmetros obtidos a partir da Taxa de Relaxação

Coeficientes de Difusão

$$D = f\left(\frac{d^2}{6\tau_c}\right)$$

f = é o fator de correlação geométrica ~0.65 PbF_2

d^2 = é a distância do salto.

D = cm^2/s

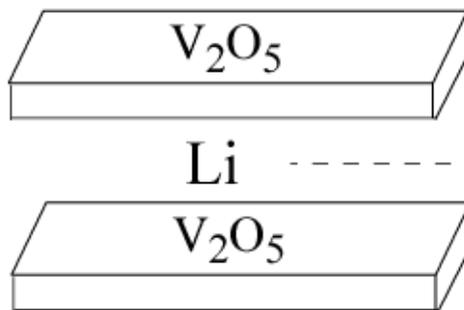
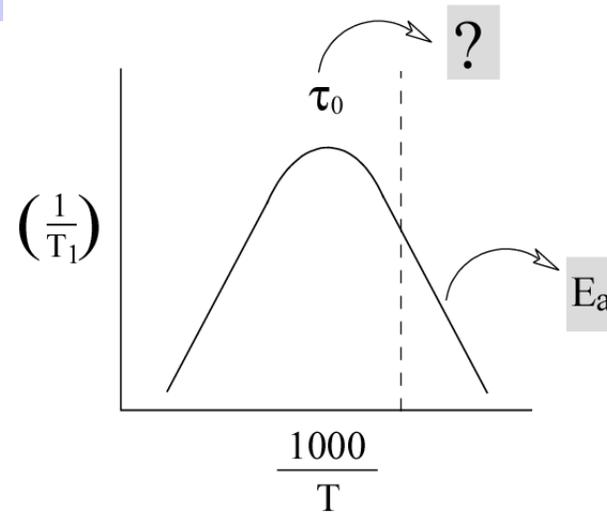
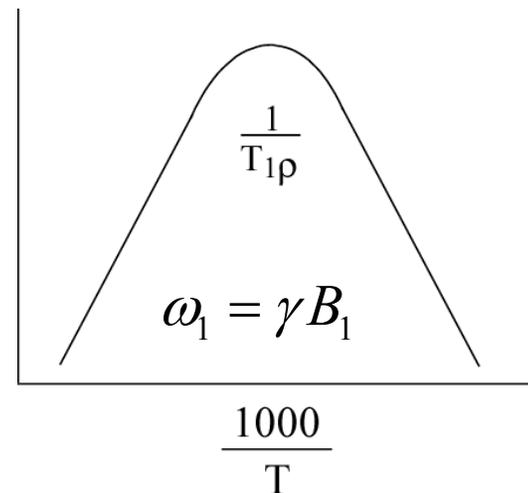
$$f = d^{-1}(U_0 / 2m)^{1/2} \begin{cases} d = r_{FF} \\ U_0 = potencial \\ m = fluorine\ mass \end{cases}$$

Condutividade iônica

$$\sigma = \frac{Ne^2 D}{kT}$$

N = número de portadores
D = coeficiente de difusão
σ = S/cm

Informação Macroscópica

Cuidados ao medir a Taxa de Relaxação

Interação Dipolar e Quadrupolar (1)

Exemplo: ^{7}Li e ^{31}P NMR em $Li_3Sc_2(PO_4)_3$

Condutor Superiônico

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = \underbrace{\left(\frac{1}{T_1}\right)_{dip}}_{C_d} + \underbrace{\left(\frac{1}{T_1}\right)_{Q}}_{C_Q}$$

Ao estudarmos taxa de relaxação sempre somamos as taxas de relaxações

$$C_d \sim \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r_{IS}^6} \qquad C_Q \sim \frac{\gamma^4 \hbar^2 I(I+1)}{r_{IS}^6}$$

Devemos saber qual taxa de relaxação prevalece

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = \underbrace{\frac{3\pi^2(2I+3)}{10I^2(2I-1)}\left(\frac{e^2 qQ}{h}\right)^2}_{C_Q} \left\{\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2}\right\}$$

Solid State Ionics ***58***, 201 (1992)

Interação Deslocamento Químico Anisotrópico (2)

Exemplos: C_{60} - Fullerenos

$$\delta_{CSA} = \sigma_{33} - \sigma_{iso}$$

$$\sigma_{iso} = \frac{\sum \sigma_{ii}}{3}$$

$$\eta_{CSA} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{zz} - \sigma_{iso}} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\delta_{CSA}}$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) \propto \gamma^2 B_0^2 \underbrace{\left(\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}\right)^2}_{\Delta\sigma} \underbrace{\left(1 - \frac{\eta^2}{3}\right)}_{\sim 1} \left\{\frac{2\tau_c}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2}\right\}$$

O termo $\Delta\sigma$ deve apresentar um valor considerável para que haja relaxação por CSA

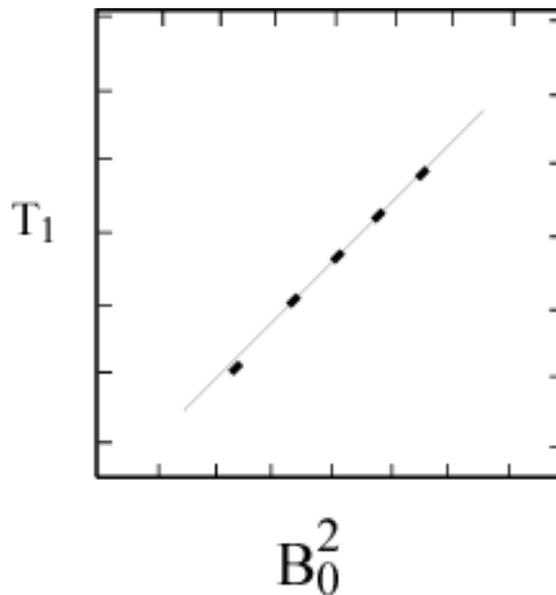
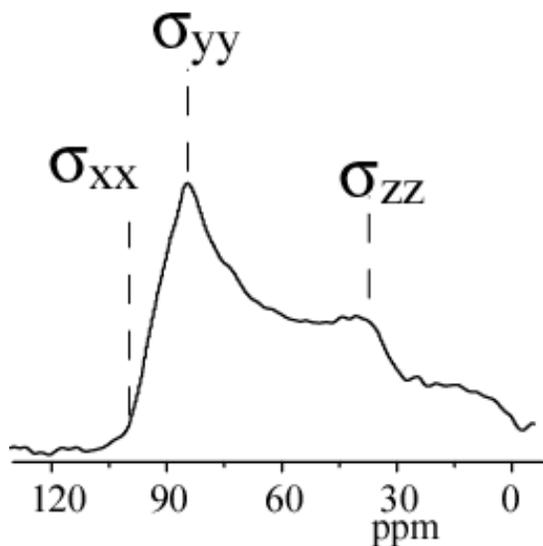
σ_{yy}

σ_{xx}

σ_{zz}

120 90 60 30 0

ppm

Referencia para estudo: → J. Phys. Chem. B. 2002, 106, 5335-5345

Interação Dipolar e Quadrupolar (3)

Exemplo: ^{7}Li e Poli(Oxido de Etileno) - PEO

Eletrólito Polimérico

Razão Oxigênio-Lítio: $y = [O]/[Li]$.

$T_g \sim$ -60 °C (puro) $T_m \sim$ 60 °C $T_g \sim$ -20 °C (dopado).

O ^{7}Li e o ^{1}H apresentam a mesma dinâmica, ma há interações diferentes, como mostrado no gráfico.

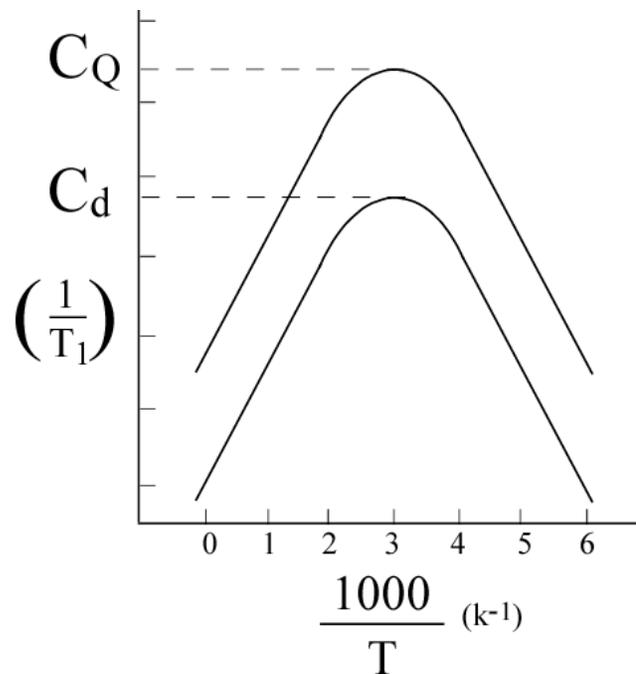
$$\left(\frac{1}{T_1}\right)_Q = C_Q \left\{ \frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2} + \frac{4\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2} \right\}$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right) = C_d \left(\frac{\tau_c}{1+\omega^2\tau_c^2} + \frac{4\tau_c}{1+4\omega^2\tau_c^2} \right)$$

$$C_Q \sim \frac{\gamma^4\hbar^2 I(I+1)}{r_{IS}^6}$$

$$C_d \sim \frac{\gamma^4\hbar^2 I(I+1)}{r_{IS}^6}$$

$$C_{^1H} \neq C_{^7Li}$$

Macromolecules ***2000***, 33, 1280-1288

Outros Mecanismos na Taxa de Relaxação (1)

Sistemas: Hidretos metálicos

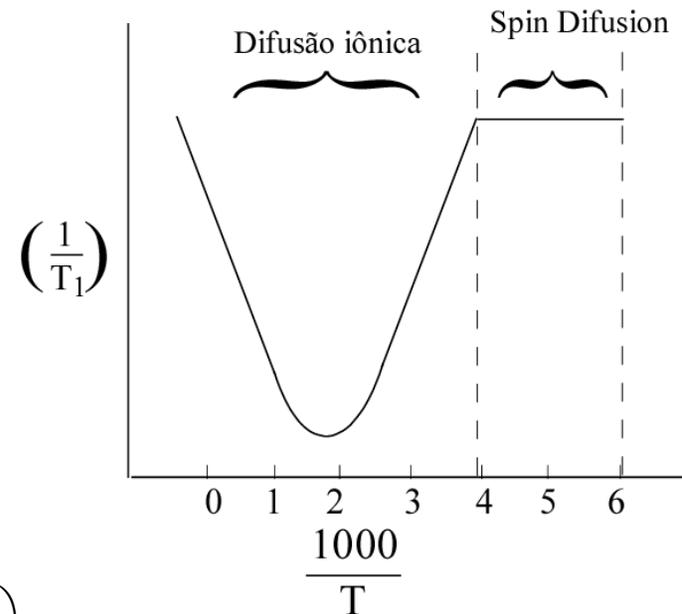
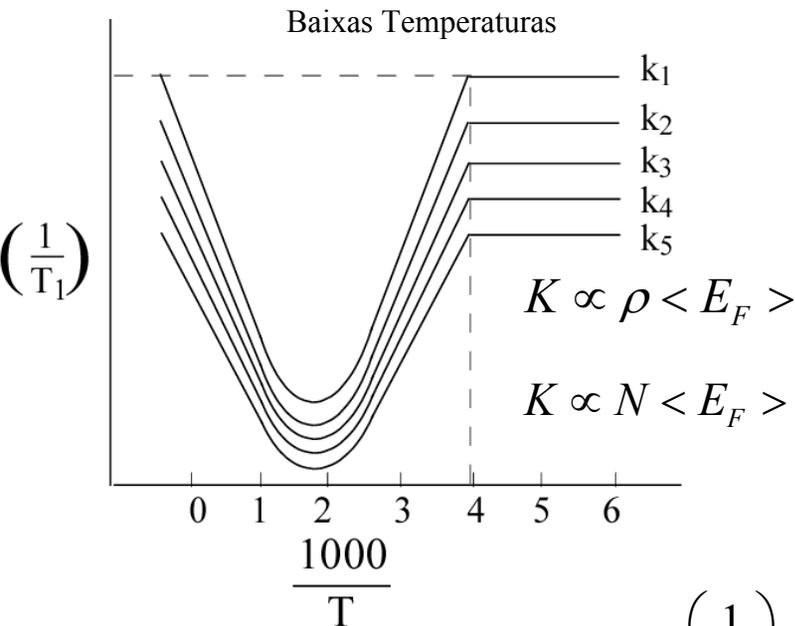
Constate de Korringa

$$T_1 \cdot T(^{\text{o}}C) = K$$

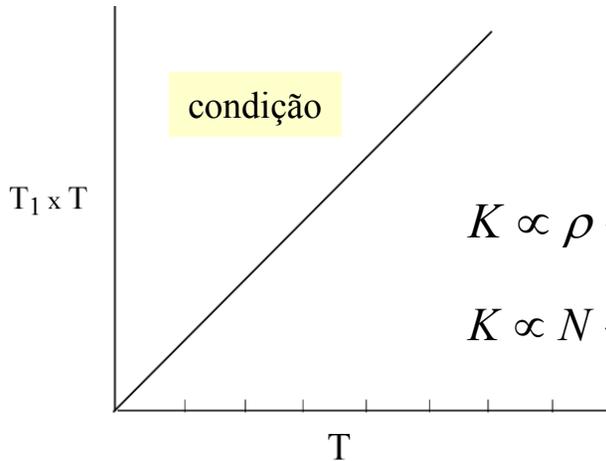
O Valores de K varia com a quantidade de impurezas paramagnéticas

Mecanismos:

1) Altas Temperaturas: Difusão do Hidrogênio;
2) Baixa Temperatura (1): Mecanismo de Korringa;
3) Baixa Temperatura (2): Spin-Difusion devido a impurezas paramagnéticas.

Barness, Phys. Ver. B28

$$\frac{\ }{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_H + \left(\frac{1}{T_e}\right) + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{Para}$$

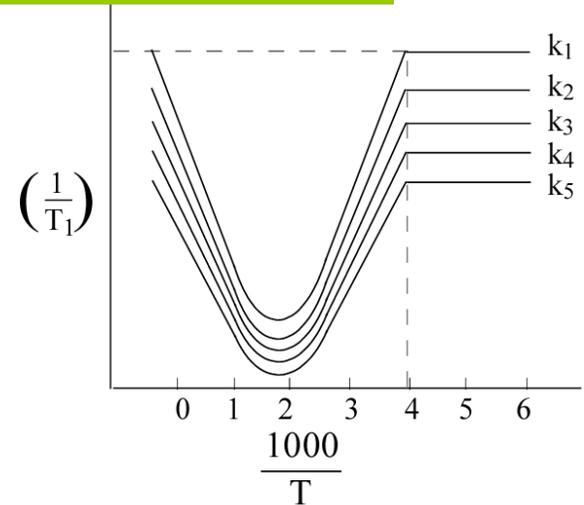
Outros Mecanismos na Taxa de Relaxação (2)

Sistemas: Fullerenos

Constate de Korringa

$$T_1 \cdot T(^{\circ}C) = K$$

Lei de Condução

$$K \propto \rho < E_F >$$

$$K \propto N < E_F >$$

Densidade de estados para diferentes Fullerenos

$$\begin{cases} N^{K}(E_F) = 17eV^{-1} \\ N^{Rb}(E_F) = 22eV^{-1} \end{cases}$$

$$\frac{1}{T_1 \cdot T} = \frac{\pi k}{\hbar} A^2 N(E_F)^2$$

$$H_{hip} = A\vec{I} \cdot \vec{S}$$

Densidade de estados

$$N(E_F)^2 = \frac{\hbar}{A^2 \pi T_1 T}\left(\frac{1}{eV}\right)$$

$$\frac{1}{T_1} = \left(\frac{1}{T_1}\right)_H + \left(\frac{1}{T_e}\right) + \left(\frac{1}{T_1}\right)_{Para}$$

Phys. Rev. Lett. 68, No12 (1992)

Journal of Physical Society of Japan Vol. 63, No 3, 1994, 1139-1148

Efeitos de Dimensionalidade

Dinâmica 3D:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^{3D} = C\left\{\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2}\right\}$$

Dinâmica 2D:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^{2D} \propto C\tau_c \ln\left\{\frac{\omega_0}{\omega}\right\}$$

$\omega_0\tau_c << 1$

Li

Li_xMoS_2, $Li_xV_2O_2$ } 2D

Dinâmica 1D:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^{1D} = C\tau_d\left\{\frac{1}{\sqrt{\omega_0}}\right\}$$

Utilizando Modelo BPP para a dimensionalidade:

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^{3D} = C\left\{\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2}+\frac{4\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2}\right\}$$

$$\left(\frac{1}{T_1}\right)^{2D} = C\tau_c\left\{\ln\left(\frac{\tau_c}{1+(\omega_0\tau_c)^2}\right)+4\ln\left(\frac{\tau_c}{1+(2\omega_0\tau_c)^2}\right)\right\}$$

$\left(\frac{1}{T_1}\right)_{Max}$ *em* $\omega_0\tau_c \sim 0.3$

McDowell Phys. Rev. B 51(3) 1995